

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-333848

(43)Date of publication of application : 22.12.1995

(51)Int.Cl.

G03F 7/038
G08F299/02
G08G 59/14
G03F 7/004
G03F 7/027
G03F 7/027
G03F 7/031
H05K 3/00
H05K 3/18
H05K 3/28

(21)Application number : 06-123586

(71)Applicant : W R GRACE & CO

(22)Date of filing : 06.06.1994

(72)Inventor : KINASHI KEIICHI
SAGAWA HIROSHI
CHIBA REIKO

(54) PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the photosensitive resin composition capable of being developed with water and forming a resist film superior in hardness and close adhesiveness and water resistance.

CONSTITUTION: This photosensitive resin composition is composed essentially of an unsaturated epoxy ester compound obtained by esterifying a part of epoxy side groups of an epoxy compound with carboxylic acids and allowing the residue of the epoxy side groups to react with tertiary amines and phosphoric acid or its monoester or diester as the acid components, to form tertiary ammonium salts having phosphoric anions.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 09.05.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3443165

[Date of registration] 20.06.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and IHPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

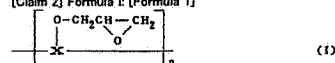
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. *** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim 1]

Make the epoxy compound which has an epoxy side [at least two pieces] radical in intramolecular react to intramolecular with the polymerization nature monocarboxylic acid which has one carboxyl group and one ethylene nature unsaturated bond, and a part of above-mentioned epoxy side radical is esterified. The partial saturation epoxy ester compound which has a partial saturation ester group and an unreacted epoxy side radical is prepared. The unreacted epoxy side radical of this epoxy ester compound Next, tertiary amine, And were obtained by making it react with a phosphoric acid, phosphoric-acid monoester, phosphoric-acid diester, or such mixture. The photosensitive partial saturation ester compound which has a partial saturation ester group and the quaternary-ammonium-salt radical which has a phosphoric-acid anion, the photopolymer constituent characterized by including a photopolymerization initiator in a list.

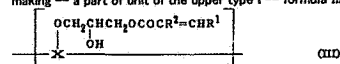
[Claim 2] Formula I: [Formula 1]



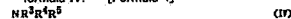
the epoxy compound which has at least two or more units which have the glycidyl ether side radical expressed with (the inside of a formula and X being the parts except the glycidyl ether side radical of the repeat unit of a glycidyl ether mold epoxy resin, and being n=2-15) — formula II: — [Formula 2]



it reacts with the polymerization nature monocarboxylic acid expressed with (R1 is hydrogen, a methyl group, or a phenyl group among a formula, and R2 is hydrogen or a methyl group) — making — a part of unit of the upper type I — formula III: — [Formula 3]

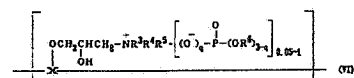


the remainder of the unit of the formula [in / the partial saturation epoxy ester compound which has the unit of Formula I and the unit of Formula III by changing into the unit of (X, R1, and R2 have the same semantics as the above among a formula) is prepared, next / this compound] I — formula IV: — [Formula 4]



Tertiary amine and Formula V which are expressed with (X has the same semantics as the above among a formula, R3 and R4 are C1 - C8 alkyl group independently, respectively, and R5 is C1 - C8 alkyl group, C1 - C8 hydroxyalkyl radical, C1 - C8 alkyl acrylamide radical, or benzy): It is [Formula 5].

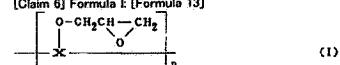
http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.eje?u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl... 2007/02/27



The unit expressed with Formula III, and the unit expressed with Formula VI here by having the unit expressed with (X, R3, R4, R5, R6, and q have the same semantics as the above among a formula) The unit which is together put a block or in the shape of random, and is expressed with Formula III in a monad 1-14 pieces, It is the photopolymer constituent which 1-14 units expressed with Formula VI exist, and contains the photosensitive partial saturation ester compound characterized by the total number being n pieces, and a photopolymerization initiator. [Claim 4] The photopolymer constituent according to claim 1 or 3 which contains amino resin or block TOISO cyanate further as a curing agent.

[Claim 5] Make the epoxy compound which has an epoxy side [at least two pieces] radical in intramolecular react to intramolecular with the polymerization nature monocarboxylic acid which has one carboxyl group and one ethylene nature unsaturated bond, and a part of above-mentioned epoxy side radical is esterified. The partial saturation epoxy ester compound which has a partial saturation ester group and an unreacted epoxy side radical is prepared. Next, by making this epoxy ester compound react with tertiary amine and a phosphoric acid, phosphoric-acid monoester, phosphoric-acid diester, or such mixture By changing the epoxy side radical which is not reacted [above-mentioned] into the quaternary-ammonium-salt radical which has a phosphoric-acid anion The manufacture approach of the photopolymer constituent characterized by preparing the photosensitive partial saturation ester compound which has a partial saturation ester group and the quaternary-ammonium-salt radical which has a phosphoric-acid anion, and mixing this compound with a photopolymerization initiator.

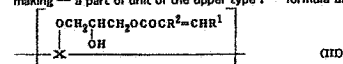
[Claim 6] Formula I: [Formula 13]



the epoxy compound which has at least two or more units which have the glycidyl ether side radical expressed with (the inside of a formula and X being the parts except the glycidyl ether side radical of the repeat unit of a glycidyl ether mold epoxy resin, and being n=2-15) — formula II: — [Formula 14]



it reacts with the polymerization nature monocarboxylic acid expressed with (R1 is hydrogen, a methyl group, or a phenyl group among a formula, and R2 is hydrogen or a methyl group) — making — a part of unit of the upper type I — formula III: — [Formula 15]



the remainder of the unit of the formula [in / the partial saturation epoxy ester compound which has the unit of Formula I and the unit of Formula III by changing into the unit of (X, R1, and R2 have the same semantics as the above among a formula) is prepared, next / this compound] I — formula IV: — [Formula 16]

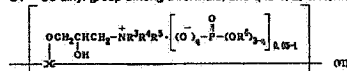


Tertiary amine and Formula V which are expressed with (X has the same semantics as the above among a formula, R3 and R4 are C1 - C8 alkyl group independently, respectively, and R5 is C1 - C8 alkyl group, C1 - C8 hydroxyalkyl radical, C1 - C8 alkyl acrylamide radical, or benzy): It is

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.eje?u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl... 2007/02/27

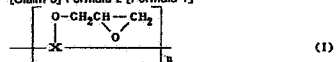


The unit expressed with Formula III and Formula VI which are obtained by making it react with a phosphoric acid, phosphoric-acid monoester, or phosphoric-acid diester expressed with (R6 is C1 - C8 alkyl group among a formula, and q is 1, 2, or 3): It is [Formula 6].



The unit expressed with Formula III, and the unit expressed with Formula VI here by having the unit expressed with (X, R3, R4, R5, R6, and q have the same semantics as the above among a formula) It is the photosensitive partial saturation ester compound which it is together put a block or in the shape of random, and 1-14 units as which the unit expressed with Formula III in a monad is expressed in 1-14 pieces and Formula VI exist, and is characterized by the total number being n pieces.

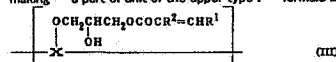
[Claim 3] Formula I: [Formula 7]



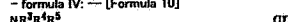
the epoxy compound which has at least two or more units which have the glycidyl ether side radical expressed with (the inside of a formula and X being the parts except the glycidyl ether side radical of the repeat unit of a glycidyl ether mold epoxy resin, and being n=2-15) — formula II: — [Formula 8]



it reacts with the polymerization nature monocarboxylic acid expressed with (R1 is hydrogen, a methyl group, or a phenyl group among a formula, and R2 is hydrogen or a methyl group) — making — a part of unit of the upper type I — formula III: — [Formula 9]



the remainder of the unit of the formula [in / the partial saturation epoxy ester compound which has the unit of Formula I and the unit of Formula III by changing into the unit of (X, R1, and R2 have the same semantics as the above among a formula) is prepared, next / this compound] I — formula IV: — [Formula 10]



Tertiary amine and Formula V which are expressed with (X has the same semantics as the above among a formula, R3 and R4 are C1 - C8 alkyl group independently, respectively, and R5 is C1 - C8 alkyl group, C1 - C8 hydroxyalkyl radical, C1 - C8 alkyl acrylamide radical, or benzy): It is [Formula 11].



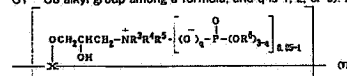
The unit expressed with Formula III and Formula VI which are obtained by making it react with a phosphoric acid, phosphoric-acid monoester, or phosphoric-acid diester expressed with (R6 is C1 - C8 alkyl group among a formula, and q is 1, 2, or 3): It is [Formula 12].

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.eje?u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl... 2007/02/27

[Formula 17].



The unit expressed with Formula III and Formula VI which are obtained by making it react with a phosphoric acid, phosphoric-acid monoester, or phosphoric-acid diester expressed with (R6 is C1 - C8 alkyl group among a formula, and q is 1, 2, or 3): It is [Formula 18].



The unit expressed with Formula III, and the unit expressed with Formula VI here by having the unit expressed with (X, R3, R4, R5, R6, and q have the same semantics as the above among a formula) The unit which is together put a block or in the shape of random, and is expressed with Formula III in a monad 1-14 pieces, It is the manufacture approach of the photopolymer constituent characterized by for 1-14 units expressed with Formula VI existing, and for the total number preparing the photosensitive partial saturation ester compound whose number is n, and mixing this photosensitive partial saturation ester compound with a photopolymerization initiator.

[Translation done.]

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.eje?u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl... 2007/02/27

* NOTICES *

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the photopolymer constituent containing the photosensitive partial saturation ester compound which contains an available quaternary-ammonium-salt radical into coating materials, such as sealing agents, such as electronic parts, and adhesives, especially the solder resist ingredient for printed circuit board manufacture, etc., and the compound concerning a list.

[0002]

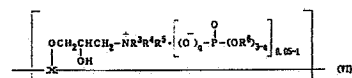
[Description of the Prior Art] Since it excels in chemical resistance, a water resisting property, a mechanical characteristic, adhesion, etc., partial saturation epoxy ester resin is mainly used for coatings, and is widely used also as base resin of the liquefied photograph solder resist ingredient for printed circuit board manufacture. Since the partial saturation epoxy ester resin which carboxylated a part of glycidyl side radical can raise the mechanical characteristic and adhesion further by not using an organic solvent at the time of development, and combining with an epoxy resin etc. further, since it is meltable in an alkaline water solution, its resin for liquefied photograph solder resists is especially in use now. However, in case a resin constituent is liquefied, in order to use organic solvents, such as aliphatic series ester and an aromatic compound, there is a problem in respect of the effect on an odor, air pollution, and the body etc. [0003] Although the aqueous acrylic resin which the various resin systems using water as a solvent are examined as a solder resist, for example, neutralized the carboxyl group with alkali, such as an amine, that such a trouble should be solved recently is proposed, since it is inferior to the thermal resistance of resin, it has not yet resulted in practical use. Furthermore, although the aqueous resin which has the quaternary-ammonium-salt radical to which the epoxy resin was made to react with a carboxylic acid and tertiary amine is reported, since there is no organic radical which gives an adhesive property, it is inferior to the adhesive property over a substrate, and a water resisting property is not enough, either.

[0004]

[Means for Solving the Problem] The result of having repeated research wholeheartedly this invention persons developing the new photopolymer constituent which solves the above-mentioned trouble. By preparing a photopolymer constituent by using as the base the photosensitive partial saturation ester compound obtained by making the epoxy residue of a partial saturation epoxy ester compound react with tertiary amine and a phosphoric-acid compound since it is possible to use the water which is satisfactory in respect of safety as a diluent of a resin constituent and the quaternary-ammonium-salt radical and the phosphoric-acid radical are further introduced into the resin system while being able to develop negatives with water after exposure with an activity beam of light it came to complete a header and this invention for the photopolymer constituent excellent in adhesion, the water resisting property, and the mechanical strength being obtained. That is, this invention makes the remainder of the epoxy side radical of the partial saturation epoxy ester compound which esterifies a part of epoxy side radical of the epoxy compound which has two or more epoxy side radicals with unsaturated carboxylic acid, and is obtained react with a phosphoric acid, phosphoric-acid

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje

2007/02/27



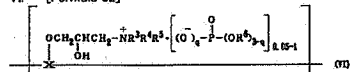


It can express with (the inside of a formula, and R6 and q are as having given the definition above).

[0017] As a phosphoric-acid compound which can be used concretely Phosphoric-acid monoethyl ester, such as a phosphoric acid, phosphoric-acid monoethyl ester, phosphoric-acid monoethyl ester, and phosphoric-acid mono-octyl ester Phosphoric-acid diallyl ester, such as phosphodi-ethyl ester, dibutyl phosphate ester, and phosphoric-acid dioctyl ester Or such mixture, for example, mixture of phosphoric-acid monoethyl ester and phosphodi-ethyl ester the mixture (for example, the product made from the Johoku chemistry, JP-504) of (the product made from the Johoku chemistry and JP-502), phosphoric-acid monoethyl ester, and dibutyl phosphate ester etc. is mentioned, and these are independent — or it can mix and use. [for example,]

[0018] As for the quantitative ratio of each reaction component in this reaction, i.e., a partial saturation epoxy ester compound, tertiary amine, and a phosphoric-acid compound, it is desirable to make the ratio of the residual epoxy group in a partial saturation epoxy ester compound, the amino group of tertiary amine, and the phosphoric-acid radical of a phosphoric-acid compound set to 1:1.05-1. Here, the quantitative ratio of a phosphoric-acid radical has a slow reaction rate at 0.5 or less, and since side reaction tends to occur, it is not desirable at one or more. 70 degrees C of reaction temperature are desirable from a room temperature, and it has long duration for a reaction below at a room temperature, and resin tends to gel it during a reaction above 70 degrees C. The terminal point of a reaction can be checked by disappearance of the epoxy peak by IR.

[0019] By this reaction, the residual epoxy group in a partial saturation epoxy ester compound is changed into the quaternary-ammonium-salt radical which has a phosphoric-acid anion. The quaternary-ammonium-salt radical which has this phosphoric-acid anion — desirable — formula VI: — [Formula 32]



It can express with
 (the inside of a formula, and X, R3, R4, R5, R6 and q are as having given the definition above).

[0020] The photosensitive partial saturation ester compound concerning this invention obtained by the above-mentioned reaction The unit which has the partial saturation esterification epoxy side radical preferably expressed with Formula III. The unit which has the quaternary-ammonium-salt radical which has the phosphoric-acid anion preferably expressed with Formula VI It is what combines random or in the shape of a graft, and it has. The number of each units per molecule The number of 1-14 units in which 1-14 units which have a partial saturation esterification epoxy side radical have the quaternary-ammonium-salt radical which has 1-9 pieces and a phosphoric-acid anion preferably is 1-9 preferably.

[0021] Since the photosensitive partial saturation ester compound concerning this invention obtained by the above-mentioned reaction has the quaternary-ammonium-salt radical which shows the photopolymerization nature which was excellent since it had the partial saturation ester side radical, and has a phosphoric-acid anion, it is excellent in water solubility.

[0022] The photopolymer constituent concerning this invention can be prepared by mixing a photopolymerization initiator to the photosensitive partial saturation ester compound concerning this invention. As a photopolymerization initiator which can be used in the photopolymer constituent of this invention For example, the quinones like 2-ethyl anthraquinone, 2-butyl anthraquinone, and octamethyl anthraquinone alpha-KETARUDO nil alcohols and ether like the benzoin ether, the PIBARO in ether, and the ASHIRO ether. Ketones, such as a -diethoxy acetophenone, benzophenone, and alpha-phenyl benzoin, alpha, and alpha'alpha, alpha'-

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje

2007/02/27

to a substrate, the water resisting property, and the mechanical strength is given.

[0028]

[Example] A synthetic example, an example, and the example of a comparison explain the desirable mode of this invention further below at a detail. These do not show the embodiment of this invention and this invention is not limited by these publications.

[0029] (Composition of a partial saturation epoxy ester compound)

(Synthetic example 1) After dissolving cresol novolak mold epoxy resin YDCN-702 (Tohto Kasei make, weight-per-epoxy-equivalent = 200, mean molecular weight = 1400) 200g in diethylene-glycol-monoethyl-ether 150g and adding hydroquinone 0.05g as polymerization inhibitor, 61.2g [of acrylic acids] (0.85 mols) and tetraethylammonium star's picture 3.5g was added, and the acrylic-ized reaction was performed at 90 degrees C, blowing air. By using a phenolphthalein as an indicator, the terminal point of a reaction titrated with the alcoholic potassium hydroxide, and was made into the point that the acid number was set to 0. The liquefied product of 414.7g light brown was obtained (100% of yield). The peak based on C=O absorption of an ester group was observed to the 1730cm⁻¹ neighborhood as a result of IR analysis. It was 0.15 mols when the concentration of the residual epoxy group of a product was measured according to 7236 to JIS1988 law.

[0030] (Synthetic example 2) After dissolving cresol novolak mold epoxy resin YDCN-704 (Tohto Kasei make, weight-per-epoxy-equivalent = 200, mean molecular weight = 1800) 200g in diethylene-glycol-monoethyl-ether 150g and adding hydroquinone 0.05g as polymerization inhibitor, 57.6g [of acrylic acids] (0.8 mols) and tetraethylammonium star's picture 3.5g was added, and the acrylic-ized reaction was performed at 90 degrees C, blowing air. By using a phenolphthalein as an indicator, the terminal point of a reaction titrated with the alcoholic potassium hydroxide, and was made into the point that the acid number was set to 0. The liquefied product of 411.1g light brown was obtained (100% of yield). The peak based on C=O absorption of an ester group was observed to the 1730cm⁻¹ neighborhood as a result of IR analysis. It was 0.20 mols when the concentration of the residual epoxy group of a product was measured like the synthetic example 1.

[0031] (Synthetic example 3) After dissolving phenol novolak mold epoxy resin EPPN-201 (Nippon Kayaku make, weight-per-epoxy-equivalent = 180, mean molecular weight = 1300) 180g in diethylene-glycol-monoethyl-ether 100g and adding hydroquinone 0.05g as polymerization inhibitor, 57.6g [of acrylic acids] (0.8 mols) and tetraethylammonium star's picture 2.8g was added, and the acrylic-ized reaction was performed at 90 degrees C, blowing air. By using a phenolphthalein as an indicator, the terminal point of a reaction titrated with the alcoholic potassium hydroxide, and was made into the point that the acid number was set to 0. The liquefied product of 340.9g light brown was obtained (100% of yield). The peak based on C=O absorption of an ester group was observed to the 1730cm⁻¹ neighborhood as a result of IR analysis. It was 0.20 mols when the concentration of the residual epoxy group of a product was measured like the synthetic example 1.

[0032] (Synthetic example 4) After dissolving cresol novolak mold epoxy resin YDCN-702 (Tohto Kasei make, weight-per-epoxy-equivalent = 200, mean molecular weight = 1400) 200g in diethylene-glycol-monoethyl-ether 150g and adding hydroquinone 0.05g as polymerization inhibitor, 70.58g [of acrylic acids] (0.98 mols) and tetraethylammonium star's picture 3.5g was added, and the acrylic-ized reaction was performed at 90 degrees C, blowing air. By using a phenolphthalein as an indicator, the terminal point of a reaction titrated with the alcoholic potassium hydroxide, and was made into the point that the acid number was set to 0. The liquefied product of 424.1g light brown was obtained (100% of yield). The peak based on C=O absorption of an ester group was observed to the 1730cm⁻¹ neighborhood as a result of IR analysis. It was 0.02 mols when the concentration of the residual epoxy group of a product was measured like the synthetic example 1.

[0033] (Composition of the partial saturation epoxy ester compound which has a quaternary-ammonium-salt radical)

(Synthetic example 5) To 414.75g of partial saturation epoxy ester compounds obtained in the synthetic example 1 Dimethylamino ethanol 13.35g and 4.95g of phosphoric acids are added.

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje

2007/02/27

dimethoxy-alpha-morpholino-methylthio phenyl acetophenone and a diethyl thioxan ton, are mentioned. Independent or two kinds or more can be mixed and used for these, the amount of this photopolymerization initiator used — a photosensitive partial saturation ester compound — receiving — 1 — 50 weight section — it is 2 — 20 weight section preferably.

[0023] Moreover, in the photopolymer constituent of this invention, it is the purpose which raises more the adhesion of a constituent, a water resisting property, and a mechanical strength, and amino resin or block TOISO cyanate can be included as a heat-curing agent. Here, amino resin is an initial condensate which an aldehyde is made to react to amino-group content compounds, such as a melamine, a urea, and benzoguanamine, and is obtained, and trimethylolmelamine, a tetra-methylol melamine, a hexa methylol melamine, a hexamethoxy methylol melamine, Sanwa Chemical melamine resin, trade name: MW-30, MW-30M, MW-22, MX-025, MX-031, MX-041, etc. are mentioned as an example. When using these amino resin, it is desirable to add an acid in order to promote the reaction of amino resin and a photosensitive partial saturation ester compound. As an acid used for this purpose, although you may be inorganic acids, such as a phosphoric acid, a hydrochloric acid, and a sulfuric acid, since there is corrosive [no / as opposed to a metal in the direction of organic acids such as Para-toluenesulfonic acid, 1, it is suitable. Moreover, as block TOISO cyanate which can be used as a heat-curing agent in this invention constituent, block TOTORI range isocyanate, block TOMECHI range isocyanate, block TOHEKISA methylene di-isocyanate, etc. are mentioned. 95.5-50.50 are suitable for the compounding ratio of a photosensitive partial saturation ester compound, and amino resin or block TOISO cyanate at a weight ratio.

[0024] Furthermore, in the photosensitive constituent of this invention, in order to adjust the viscosity of a constituent, the alcoholic compound which is comparatively satisfactory in respect of [other than water] safety can also be used as a diluent. The diethylene glycol monoethyl ether which is the solvent used at the time of composition of a partial saturation epoxy ester compound as an alcoholic diluent which can be used for this purpose, the diethylene-glycol monomethyl ether, ethylene glycol monoethyl ether, ethylene glycol monomethyl ether, ethylene glycol monobutyl ether, etc. are mentioned.

[0025] Furthermore, in order to raise the photoresist of a constituent, a photopolymerization nature monomer can be added into a constituent. 50 or less % of the weight is suitable for the addition of this photopolymerization nature monomer to a photosensitive partial saturation ester compound. As an example of the photopolymerization nature monomer which can be used for this purpose 2-hydroxyethyl acrylate, 2-hydroxypropyl acrylate, N-vinyl pyrrolidone, acryloyl morpholine, methoxy tetraethylene glycol acrylate, Methoxy polyethylene-glycol acrylate, polyethylene-glycol diacrylate, N,N-dimethylacrylamide, N-methyl acrylamide, N,N-dimethylaminoethyl acrylamide, N, and N-dimethylamino ethyl acrylate, Melamine acrylate, diethylene glycol diacrylate, triethylene glycol diacrylate, Propylene glycol diacrylate, dipropylene glycol diacrylate, Tripropylene glycol diacrylate, polypropylene-glycol diacrylate, Phenoxy ethyl acrylate, tetrahydrofurfuryl acrylate, Cyclohexyl acrylate, trimethylolpropane triacrylate, Glyceryl diglycidyl ether diacrylate, BENTA erythritol thoria KURIRETO, Pentaerythritol tetraacrylate, pentaerythritol pentaacrylate, The methacrythritol hexaacrylate, and the above-mentioned dipentaerythritol pentaacrylate, dipentaerythritol hexaacrylate, and the above-mentioned acrylate etc. is mentioned, and these are independent, or can be mixed and used.

[0026] Furthermore, in the technique concerned, leveling agents, such as coloring agents, such as bulking agents, such as a well-known additive, for example, a barium sulfate, a silica, talc, clay, an alumina, and an aluminum hydroxide, Phthalocyanine Green, titanium oxide, and carbon black, and silicone oil, an adhesion accelerator, an ultraviolet ray absorbent, etc. can be added to the photopolymer constituent of this invention if needed.

[0027]

[Effect of the Invention] Since the photopolymer constituent concerning this invention manufactured as mentioned above contains the quaternary-ammonium-salt radical which has a phosphoric-acid anion and use of water development and aqueous intermediation is possible for it, while the problem in fields, such as effect on the odor which had become a problem by the conventional solder mask, air pollution, and the body, is solved, coating excellent in the adhesion

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje

2007/02/27

Make it react at 50 degrees C for 24 hours, and the residual epoxy group of an epoxy ester compound is made to react. 433.0g of partial saturation epoxy ester compounds containing the epoxy ester side radical concerning this invention and the quaternary-ammonium-salt radical which has a phosphoric-acid anion was obtained as a liquefied product of light brown (100% of yield). When the product was applied to IR analysis, the absorption of the 810cm⁻¹ neighborhood based on an epoxy group had disappeared completely. This generation compound is called a compound 1. This compound was able to be diluted bywater.

[0034] Hereafter, as shown in Table 1, combining the partial saturation epoxy ester compound obtained in the synthetic examples 1-4, various amines, and a phosphoric-acid compound, the residual epoxy group of a partial saturation epoxy ester compound was made to react, and compounds 2-7 were obtained.

[0035] (Example 1) the 428.1g compound 1 — the photopolymerization initiator IRUGA cure 907 (the Giba-Geigy make —) an alpha and alpha'-dimethoxy-alpha-morpholino-methylthio phenyl acetophenone and DETX (the Nippon Kayaku make —) a diethyl thioxan ton — respectively — 23g and 2.3g — further — as a curing agent — amino resin (made in Sanwa Chemical —) 24g of derivatives of the condensate of MW-30 melamine and formaldehyde, as a curing catalyst — as 2g [of Para toluenesulfonic acid], and trimethylolpropane triacrylate (Toagosei make, M-309) 24g, and a defoaming agent — silicone oil (Toshiba Silicone make, TSA-7505) 5g — in addition, the photopolymer constituent concerning this invention was prepared.

[0036] (Examples 2-5, examples 1 and 2 of a comparison) The various photopolymer constituents hereafter applied to this invention similarly using the various components shown in Table 2 were prepared, and each property was evaluated. On the printed circuit board, used the screen printer, applied the prepared photopolymer constituent by 20-30 micrometers of thickness, it was made to dry at 80 degrees C for 20 minutes, and the resist layer was formed. Negatives were developed by carrying out UV exposure through the negative film stuck on the resist layer (exposure conditions: 500 mJ/cm²), and carrying out the spray of the unexposed part by the pressure of 2kg/cm² using tap water. Furthermore, heat curing of the generated image was carried out at 150 degrees C for 30 minutes. The pencil degree of hardness of the obtained image hit the Mitsubishi uni-pencil with which degrees of hardness differ against the resist film, scratched it, and asked for it with the degree of hardness by which a blemish is made on a film front face. Adhesion was evaluated by counting the grid which performed the cross cut, tore off after sticking the usual cellophane tape, and was not torn off among 100 grids. The water resisting property (boiling test) was evaluated by carrying out check-by-looking inspection of the appearances (blistering milkiness etc.) of the resist film after a sample is immersed in 100-degree C ebullition underwater for 1 hour.

[0037] To the resin constituent obtained in the examples 1 and 2 of a comparison, the resin constituent obtained in the examples 1-5 showed the outstanding water development nature, and formed the resist film excellent in a degree of hardness, adhesion, and a water resisting property.

[0038]

[Table 1]

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje

2007/02/27

表 1
リン酸塩イオンを有する第4級アンモニウム塩基を有する
不飽和エポキシエステル化合物の合成

	化合物1	化合物2	化合物3	化合物4	化合物5	化合物6	化合物7
不飽和エポキシ エステル(a)							
合成例1	414.75	414.75					414.75
合成例2			411.15	411.15			
合成例3					340.45		
合成例4						424.11	
アミン(a)							
アミン1	13.35	13.35	17.8		17.8	1.78	13.35
アミン2				28.4			
リン酸化合物(a)							
リン酸1	4.95						
リン酸2		15.15		20.2	20.2	2.02	
リン酸3			10.0				
所産(a)							8.0
反応条件	50℃/24時間						

注: アミン1 = ジメチルアミノエタノール
アミン2 = ジメチルアミノプロピルアクリルアミド
リン酸1 = リン酸
リン酸2 = リン酸モノエチルエステルとリン酸ジエチルエステルとの混合物,
IP-502(城北化学製、数価 553 105mg/g)
リン酸3 = リン酸モノエチルエステル

[Table 2]

表 2 : 感光性樹脂組成物の配合と特性

	実施例							比較例	
	1	2	3	4	5	6	7	1	2
不飽和エポキシ エステル(a)	428.1	433.05	443.25	449.15	459.71	427.91	437.1		
光重合開始剤(a)									
イルガキュア7507	23	23	23	23	23	23	23		
DETX	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3		
清濁剤(a)									
TSA-7505	5	5	5	5	5	5	5		
アミノ樹脂(a)									
BP-30	24	24		0	0	24	24		
BP-22			24						
プロセクト	0	0	0	30	0	0	0		
イソシアネート(a)									
硬化剤(a)									
PTS	2	2	2	0	0	2	2		
IP-309(a)	24	0	24	24	24	24	24		
水溶性性(30秒)	良好	良好	良好	良好	良好	不良	良好		
水溶性性	良好	良好	良好	良好	良好	不良	良好		
鉛筆硬度	4H	4H	4H	4H	4H	4H	4H		
耐熱性	100	100	100	100	100	100	50		
(クロスカット/100)									
耐熱試験(100℃/1h)	良好	良好	良好	良好	良好	良好	不良		
(よくれ)									

イルガキュア7507 = テキサバダイザー製、α,α'-ジメチルキシロ-α-セレンリノ-

メチルチオフェニルアセトフェノン;

DETX = 日本化薬製、ジエチルチオキサンテン;

TSA-7505 = 東芝シリコン製、シリコーンオイル;

BP-30 = 三和ケミカル製、メラミンとホルムアルデヒドとの縮合物の誘導体;

BP-22 = 三和ケミカル製、メラミンとホルムアルデヒドとの縮合物の誘導体;

プロセクトイソシアネート = 日本ポリウレタン工業製、コロネートIPステアブル

(トリレンジイソシアネートタイプ);

PTS = パラトルエンスルホン酸;

IP-309 = 東芝合成製、トリメチロールプロパントリアクリレート;

[Translation done.]

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 07333848

PUBLICATION DATE : 22-12-95

APPLICATION DATE : 06-06-94

APPLICATION NUMBER : 06123586

APPLICANT : W R GRACE & CO;

INVENTOR : CHIBA REIKO;

INT.CL. : G03F 7/038 C08F299/02 C08G 59/14 G03F 7/004 G03F 7/027 G03F 7/027 G03F 7/031 H05K 3/00 H05K 3/18 H05K 3/28

TITLE : PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION

ABSTRACT : PURPOSE: To provide the photosensitive resin composition capable of being developed with water and forming a resist film superior in hardness and close adhesiveness and water resistance.

CONSTITUTION: This photosensitive resin composition is composed essentially of an unsaturated epoxy ester compound obtained by esterifying a part of epoxy side groups of an epoxy compound with carboxylic acids and allowing the residue of the epoxy side groups to react with tertiary amines and phosphoric acid or its monoester or diester as the acid components, to form tertiary ammonium salts having phosphoric anions.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

XP-002415425

(C) WPI / Thomson

- AN - 1996-082737 [09]
AP - JP19940123586 19940606; [Previous Publ JP7333848 A 00000000]
PR - JP19940123586 19940606
TI - Water developable photosensitive resin compsn. - contains
photopolymerisation initiator and photosensitive unsatd. ester cpd.,
and used for encapsulating electronic parts
IW - WATER DEVELOP PHOTOSENSITISER RESIN COMPOSITION CONTAIN
PHOTOPOLYMERISE INITIATE UNSATURATED ESTER COMPOUND ENCAPSULATE
ELECTRONIC PART
PA - (GRAC) GRACE & CO-CONN W R
PN - JP7333848 A 19951222 DW199609
JP3443165B2 B2 20030902 DW200358
PD - 1995-12-22
IC - C08G59/14; G03F7/038; C08F299/02; G03F7/004; G03F7/027; G03F7/031;
H05K3/00; H05K3/18; H05K3/28
DC - A21 A89 G06 L03
- P84
AB - Resin compsn. contains photopolymerisation initiator and
photosensitive unsaturated ester cpd., having unsaturated ester gp.
and quaternary ammonium base, contg. phosphoric anion. The compsn. is
prepd. by reacting epoxy cpd., having at least two epoxy gps. in a
molecule, with polymerisable mono-carboxylic acid, having one carboxy
gp. and one ethylenic unsaturation in a molecule, to esterify a part
of the epoxy side gp., to form unsaturated epoxy-ester, contg.
unsaturated ester gp. and non-reacted epoxy side chain, and then
reacting the non-reacted epoxy side chain with tertiary amine and
phosphoric acid, mono-ester of phosphoric acid, di-ester of phosphoric
acid or mixts. of these.
- USE :
The resin compsn. is suitable for encapsulating electronic parts, etc.
or for coating material or solder resist for printed circuit boards.
- ADVANTAGE :
The compsn. can be developed by water, after exposure, and can be
diluted with water before use, and at the same time gives cured
product, which has excellent adhesion, water resistance and mechanical
strength.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-333848

(43) 公開日 平成7年(1995)12月22日

(51) IntCl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/038	5 0 1			
C 0 8 F 299/02	MRV			
C 0 8 G 59/14	NHB			
G 0 3 F 7/004	5 0 3			
7/027	5 0 2			

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平6-123586	(71) 出願人	590001706 ダブリュー・アール・グレース・アンド・ カンパニー・コーン W R GRACE & CO-CONN アメリカ合衆国ニューヨーク州10036- 7794, ニューヨーク, アベニュー・オブ・ ジ・アメリカス 1114
(22) 出願日	平成6年(1994)6月6日	(72) 発明者	木梨 恵市 神奈川県海老名市国分寺台1-13-12
		(72) 発明者	寒川 博司 神奈川県厚木市毛利台3-3-11
		(72) 発明者	千葉 玲子 神奈川県厚木市飯山2854-1
		(74) 代理人	弁理士 湯浅 恭三 (外5名)

(54) 【発明の名称】 感光性樹脂組成物

(57) 【要約】

【目的】 水で現像することができ、硬度、密着性、耐水性に優れたレジスト膜を形成することができる感光性樹脂組成物を提供する。

【構成】 本発明に係る感光性樹脂組成物は、エポキシ側基の一部をカルボン酸でエステル化した不飽和エポキシエステル化合物のエポキシ側基の残りを、第3級アミン及び酸成分としてリン酸又はリン酸モノエステル若しくはジエステルと反応させてリン酸陰イオンを有する第4級アンモニウム塩基とすることによって得られる不飽和エポキシエステル化合物を含むことを特徴とするものである。

1

2

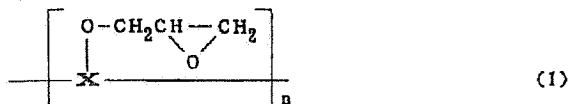
【特許請求の範囲】

【請求項1】 分子内に少なくとも2個のエポキシ側基を有するエポキシ化合物を、分子内に1個のカルボキシル基と1個のエチレン性不飽和結合とを有する重合性モノカルボン酸と反応させて、上記エポキシ側基の一部をエステル化して、不飽和エステル基と未反応のエポキシ側基とを有する不飽和エポキシエステル化合物を調製し、次に、該エポキシエステル化合物の未反応のエポキ*

*シ側基を、第3級アミン、及び、リン酸、リン酸モノエステル若しくはリン酸ジエステル又はこれらの混合物と反応させることによって得られた、不飽和エステル基とリン酸陰イオンを有する第4級アンモニウム塩基とを有する感光性不飽和エステル化合物、並びに光重合開始剤を含むことを特徴とする感光性樹脂組成物。

【請求項2】 式I:

【化1】



(式中、Xは、グリシジルエーテル型エポキシ樹脂の繰り返し単位のグリシジルエーテル側基を除く部分であり、n=2~15である)で表されるグリシジルエーテ*

※ル側基を有する単位を少なくとも2個以上有するエポキシ化合物を、式II:

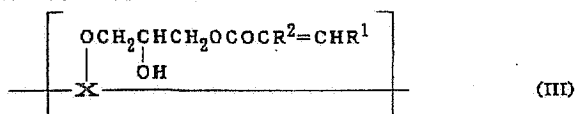
【化2】



(式中、R¹は水素、メチル基又はフェニル基であり、R²は水素又はメチル基である)で表される重合性モノカルボン酸と反応させて、上式Iの単位の一部を式II★20

★I:

【化3】



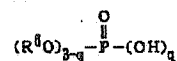
(式中、X、R¹及びR²は上記と同一の意味を有する)の単位に変換することによって、式Iの単位と式IIIの単位とを有する不飽和エポキシエステル化合物を調製☆

☆I、次に、該化合物における式Iの単位の残りを式IV:

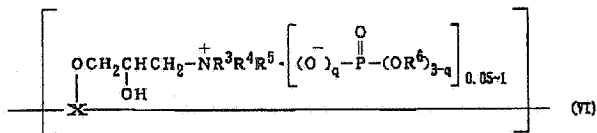
【化4】



(式中、Xは上記と同一の意味を有し、R³及びR⁴は、それぞれ独立して、C₁~C₆アルキル基であり、R⁵はC₁~C₆アルキル基、C₁~C₆ヒドロキシアルキル基、C₁~C₆アルキルアクリルアミド基又はベンジル基である)で表される第3級アミン及び式V:



(V)



(式中、X、R³、R⁴、R⁵、R⁶及びqは上記と同一の意味を有する)で表される単位とを有し、ここで、式IIIで表される単位と式VIで表される単位とは、ブロック又はランダム状に組合わされており、一分子中において、式IIIで表される単位は1~14個、式VIで表され

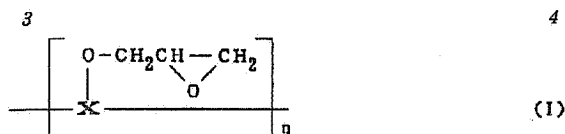
る単位は1~14個存在しており、その合計数はn個であることを特徴とする感光性不飽和エステル化合物。

【請求項3】 式I:

【化7】

(3)

特開平7-333848



(式中、Xは、グリシジルエーテル型エポキシ樹脂の繰返し単位のグリシジルエーテル側基を除く部分であり、 $n=2\sim 15$ である)で表されるグリシジルエーテ*

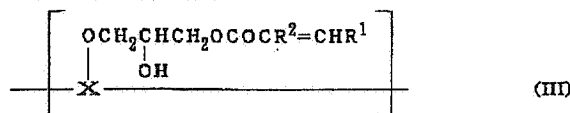
*ル側基を有する単位を少なくとも2個以上有するエポキシ化合物を、式II:
【化8】



(式中、 R^1 は水素、メチル基又はフェニル基であり、 10×1 :

R^2 は水素又はメチル基である)で表される重合性モノ【化9】

カルボン酸と反応させて、上式Iの単位の一部を式II※



(式中、X、 R^1 及び R^2 は上記と同一の意味を有する)の単位に変換することによって、式Iの単位と式IIIの単位とを有する不飽和エポキシエステル化合物を調製★20

★し、次に、該化合物における式Iの単位の残りを式IV:
【化10】

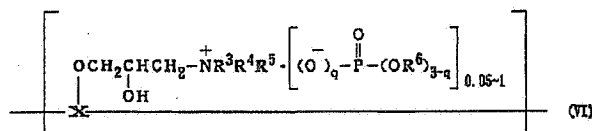


(式中、Xは上記と同一の意味を有し、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立して、 $C_1\sim C_6$ アルキル基であり、 R^5 は $C_1\sim C_6$ アルキル基、 $C_1\sim C_6$ ヒドロキシアリル基、 $C_1\sim C_6$ アルキルアクリルアミド基又はベンジル基である)で表される第3級アミン及び式V:

☆ (式中、 R^6 は $C_1\sim C_6$ アルキル基であり、 q は1、2又は3である)で表されるリン酸、リン酸モノエステル又はリン酸ジエステルと反応させることによって得られる、式IIIで表される単位と式VI:
【化12】



★30



(式中、X、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 及び q は上記と同一の意味を有する)で表される単位とを有し、ここで、式II Iで表される単位と式VIで表される単位とは、ブロック又はランダム状に組合わされており、一分子中において、式IIIで表される単位は1~14個、式VIで表される単位は1~14個存在しており、その合計数は n 個であることを特徴とする感光性不飽和エステル化合物と、光重合開始剤を含む感光性樹脂組成物。

【請求項4】 硬化剤として、アミノ樹脂又はブロックトイソシアネートを更に含む請求項1又は3に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項5】 分子内に少なくとも2個のエポキシ側基を有するエポキシ化合物を、分子内に1個のカルボキシ基と1個のエチレン性不飽和結合とを有する重合性モノ

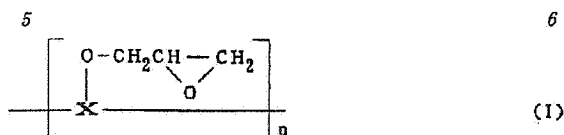
ノカルボン酸と反応させて、上記エポキシ側基の一部をエステル化して、不飽和エステル基と未反応のエポキシ側基とを有する不飽和エポキシエステル化合物を調製し、次に、該エポキシエステル化合物を、第3級アミン、及び、リン酸、リン酸モノエステル若しくはリン酸ジエステル又はこれらの混合物と反応させることにより、上記未反応のエポキシ側基をリン酸陰イオンを有する第4級アンモニウム塩基に変換することによって、不飽和エステル基とリン酸陰イオンを有する第4級アンモニウム塩基とを有する感光性不飽和エステル化合物を調製し、該化合物を光重合開始剤と混合することによって、感光性樹脂組成物の製造方法。

【請求項6】 式I:

【化13】

(4)

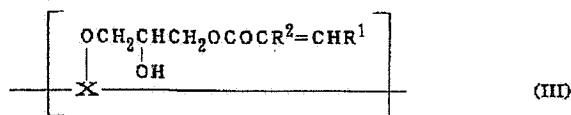
特開平7-333848



(式中、Xは、グリシジルエーテル型エポキシ樹脂の繰返し単位のグリシジルエーテル側基を除く部分であり、 $n=2\sim 15$ である)で表されるグリシジルエーテル*
*ル側基を有する単位を少なくとも2個以上有するエポキシ化合物を、式II:



(式中、 R^1 は水素、メチル基又はフェニル基であり、 $10\sim 1$:
 R^2 は水素又はメチル基である)で表される重合性モノカルボン酸と反応させて、上式Iの単位の一部を式II*



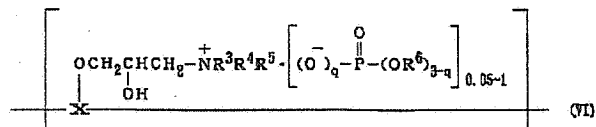
(式中、X、 R^1 及び R^2 は上記と同一の意味を有する)の単位に変換することによって、式Iの単位と式IIIの単位とを有する不飽和エポキシエステル化合物を調製★20
★し、次に、該化合物における式Iの単位の残りを式IV:



(式中、Xは上記と同一の意味を有し、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立して、 $C_1\sim C_6$ アルキル基であり、 R^5 は $C_1\sim C_6$ アルキル基、 $C_1\sim C_6$ ヒドロキシルアルキル基、 $C_1\sim C_6$ アルキルアクリルアミド基又はベンジル基である)で表される第3級アミン及び式V:
【化17】



★30



(式中、X、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 及び q は上記と同一の意味を有する)で表される単位とを有し、ここで、式IIで表される単位と式VIで表される単位とは、ブロック又はランダム状に組合わされており、一分子において、式IIIで表される単位は1~14個、式VIで表される単位は1~14個存在しており、その合計数は n 個である感光性不飽和エステル化合物を調製し、該感光性不飽和エステル化合物を光重合開始剤と混合すること特徴とする感光性樹脂組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電子部品等の封止材や接着剤等のコーティング材、特に印刷回路基板製造用のソルダーレジスト材料等に利用可能な、4級アンモニウ

ム塩基を含有する感光性不飽和エステル化合物、並びにかかる化合物を含む感光性樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】不飽和エポキシエステル樹脂は、耐薬品性、耐水性、機械特性、密着性等に優れているために、主としてコーティング用に用いられており、印刷回路基板製造用の液状フォトリソレジスト材料のベース樹脂としても広く用いられている。とりわけ、グリシジル側基の一部をカルボキシル化した不飽和エポキシエステル樹脂は、アルカリ性水溶液に可溶なため、現像時に有機溶剤を使用する必要がなく、更にエポキシ樹脂等と組み合わせることによって、その機械特性及び密着性を更に向上させることが

できるため、現在、液状フォトソルダーレジスト用樹脂の主流となっている。しかしながら、樹脂組成物を液状化する際に、脂肪族エステル、芳香族化合物等の有機溶剤を使用するため、臭気、大気汚染、人体への影響等の面で問題がある。

【0003】最近、このような問題点を解決すべく、水を溶媒として用いる種々の樹脂系がソルダーレジストとして検討されており、例えば、カルボキシル基をアミン等のアルカリで中和した水性アクリル樹脂が提案されているが、樹脂の耐熱性に劣るため、いまだ実用には至っていない。更に、エポキシ樹脂をカルボン酸及び3級アミンと反応させた4級アンモニウム塩基を有する水性樹脂が報告されているが、接着性を付与する有機基がないため、基板に対する接着性に劣り、また耐水性も十分ではない。

【0004】

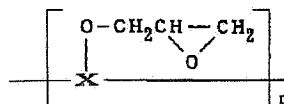
【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の問題点を解決する新規な感光性樹脂組成物を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、不飽和エポキシエステル化合物のエポキシ残基を第3級アミン及びリン酸化合物で反応させることによって得られる感光性不飽和エステル化合物をベースとして感光性樹脂組成物を調製することにより、活性光線で露光後に水で現像できると共に、樹脂組成物の希釈剤として安全性の面で問題がない水を使用することが可能であり、更に、樹脂系に第4級アンモニウム塩基及びリン酸基が導入されているために、密着性、*

*耐水性、機械的強度に優れた感光性樹脂組成物が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。即ち、本発明は、2個以上のエポキシ側基を有するエポキシ化合物のエポキシ側基の一部を不飽和カルボン酸でエステル化して得られる不飽和エポキシエステル化合物のエポキシ側基の残りを、第3級アミン及び酸成分としてリン酸又はリン酸モノエステル若しくはジエステルと反応させて、リン酸陰イオンを有する4級アンモニウム塩基とすることによって得られる感光性不飽和エポキシエステル化合物、及びかかる化合物を含む感光性樹脂組成物に関する。

【0005】本発明に係る感光性不飽和エポキシエステル化合物は、分子内に少なくとも2個のエポキシ側基を有するエポキシ化合物を、分子内に1個のカルボキシル基と1個のエチレン性不飽和結合とを有する重合性モノカルボン酸と反応させて、上記エポキシ側基の一部をエステル化して、不飽和エステル基と未反応のエポキシ側基とを有する不飽和エポキシエステル化合物を調製し、次に、該エポキシエステル化合物の未反応のエポキシ側基を、第3級アミン、及び、リン酸、リン酸モノエステル若しくはリン酸ジエステル又はこれらの混合物と反応させることによって調製することができる。

【0006】好ましい態様においては、本発明に係る感光性不飽和エポキシエステル化合物は、式I：

【化19】



(I)

(式中、Xは、グリシジルエーテル型エポキシ樹脂の繰り返し単位のグリシジルエーテル側基を除く部分であり、 $n=2\sim 15$ 、好ましくは $n=2\sim 10$ である)で※



(式中、 R^1 は水素、メチル基又はフェニル基であり、 R^2 は水素又はメチル基である)で表される重合性モノカルボン酸と反応させて、上式Iの単位の一部を式II★

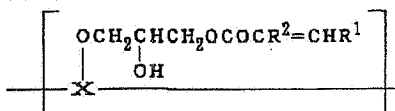
※表されるグリシジルエーテル側基を有する単位を少なくとも2個以上有するエポキシ化合物を、式II：

【化20】

(II)

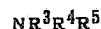
★I：

【化21】



(III)

(式中、X、 R^1 及び R^2 は上記と同一の意味を有する)の単位に変換することによって、式Iの単位と式IIIの単位とを有する不飽和エポキシエステル化合物を調製★



(式中、Xは上記と同一の意味を有し、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立して、 $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ 、好ましくは C_1 アルキル基であり、 R^5 は $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ 、好ましくは $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ アルキ

★し、次に、該化合物における式Iの単位の残りを式IV：

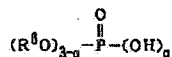
【化22】

(IV)

ル基、 $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ 、好ましくは $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ ヒドロキアルキル基、 $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ 、好ましくは $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ アルキルアクリルアミド基又はベンジル基である)で表される第3級アミ

ン及び式V:

【化23】

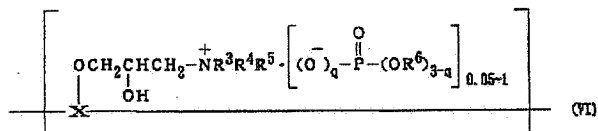


(V)

(式中、R⁶はC₁~C₈、好ましくはC₁~C₄アルキル*

*基であり、qは1、2又は3である)で表されるリン酸、リン酸モノエステル又はリン酸ジエステルと反応させることによって得られるものであり、式IIIで表される単位と式VI:

【化24】



(VI)

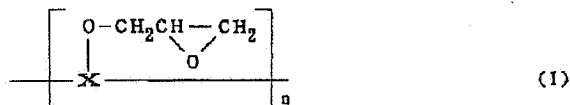
(式中、X、R³、R⁴、R⁵、R⁶及びqは上記と同一の意味を有する)で表される単位とを有し、ここで、式IIで表される単位と式VIで表される単位とは、ブロック又はランダム状に組合わされており、一分子中において、式IIIで表される単位は1~14個、好ましくは1~9個、式VIで表される単位は1~14個、好ましくは1~9個存在しており、その合計数はn個である。

【0007】本発明に係る感光性不飽和エポキシエステル化合物を合成するためには、まず、分子内に少なくとも2個のエポキシ側基を有するエポキシ化合物を、分子※

※内に1個のカルボキシル基と1個のエチレン性不飽和結合とを有する重合性モノカルボン酸と反応させて、上記エポキシ側基の一部をエステル化して、不飽和エステル基と未反応のエポキシ側基とを有する不飽和エポキシエステル化合物を調製する。

【0008】好ましい態様においては、かかる反応のために用いることのできる、分子内に少なくとも2個のエポキシ側基を有するエポキシ化合物は、式I:

【化25】



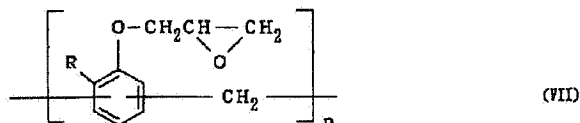
(I)

(式中、Xは上記で定義した通りであり、n=2~15、好ましくは2~10である)で表すことができる。

★VII:

【化26】

【0009】かかるエポキシ化合物としては、例えば式★30

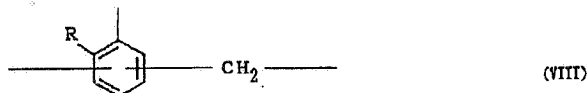


(VII)

(式中、Rは水素又はメチル基であり、n=2~15、好ましくはn=2~10である)で表されるエポキシ樹脂

☆脂、即ち、式Iにおける基Xが式VIII:

【化27】



(VIII)

で表される基である化合物、例えばフェノールノボラック型エポキシ樹脂(R=H)又はオルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂(R=CH₃)、具体的には、東都化成製クレゾールノボラック型エポキシ樹脂YDCN-704(R=CH₃、エポキシ当量=200、平均分子量=1800)、YDCN-702(R=CH₃、エポキシ当量=200、平均分子量=1400)、日本化薬製フェノールノボラック型エポキシ樹脂EPPN-2

01(R=H、エポキシ当量=180、平均分子量=1300)などが挙げられる。必要に応じて、これらのエポキシ化合物を混合して用いてもよい。

【0010】かかるエポキシ化合物のグリシジルエーテル側基の一部と反応させるのに用いられる重合性モノカルボン酸としては、式II:

【化28】



(II)

11

(式中、 R^1 及び R^2 は上記で定義した通りである)で表される、分子内にエチレン性不飽和結合とカルボキシル基を有する化合物が用いられ、具体例としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、ケイ皮酸等が挙げられる。また、必要に応じて、上記のような重合性モノカルボン酸と他のカルボン酸とを併用してもよい。

【0011】本発明におけるエポキシ化合物と重合性モノカルボン酸との反応比は、エポキシ基に対するカルボキシル基の比率が0.1~0.95、好ましくは0.3~0.9となるような量比を用いる。エポキシ基に対するカルボキシル基の比率が0.1以下になると光硬化性が悪くなり、反対に0.95を超えると、光硬化性は良好になるが、その後の第3級アミン及び酸成分との反応に供される残留エポキシ基の数が少なくなるため、これらの成分との反応を経て合成される感光性不飽和エステル樹脂の水現像性が低下すると共に、該樹脂及び該樹脂を含む組成物を水によって希釈することが困難又は不可能になる。

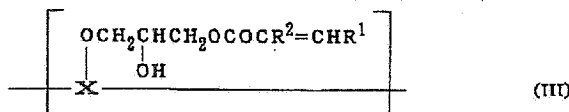
【0012】本発明におけるエポキシ化合物と重合性モノカルボン酸との反応において用いることのできる触媒としては、テトラエチルアンモニウムブロマイド、ジメチルベンジルアミン、トリブチルアミン、イミダゾール*

12

*などのアミン類、トリエチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン等の有機リン化合物などが挙げられる。かかる反応においては反応溶媒を用いる必要性はないが、反応を行いやすくするために溶媒を用いることも可能であり、その場合には、安全性の面で比較的問題のないアルコール性溶媒、例えばジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル等を用いることが好ましい。反応は、通常、50~150℃、好ましくは70~120℃の温度で、カルボキシル基とエポキシ基との反応が終了して、重合性モノカルボン酸がすべて消費されるまで、加熱することによって行われる。この際、反応中のアクリル基の重合を防止する目的で、キノン類、フェノール、多価フェノール類、ニトロ化合物のような重合禁止剤を用いることもできる。

【0013】上記に説明したエポキシ化合物と重合性モノカルボン酸との反応により、エポキシ化合物における式Iの単位の一部がエステル化される。好ましい態様においては、かかるエステル化された単位は式III:

【化29】



(式中、X、 R^1 、 R^2 は上記で定義した通りである)で表すことができる。

【0014】次に、上記の反応によって得られた、不飽和エポキシエステル化合物を、第3級アミン及び酸成分としてリン酸、リン酸モノエステル若しくはリン酸ジエステルと反応させて、不飽和エポキシエステル化合物に※

 $\text{NR}^3\text{R}^4\text{R}^5$

(式中、 R^3 、 R^4 及び R^5 は上記で定義した通りである)によって表すことができる。用いることのできる第3級アミンとしては、特に制限はないが、反応性の点で、ジメチルアミノエタノール、ジメチルブチルアミン、ジメチルベンジルアミン、ジメチルアミノプロピルアクリルアミドなどのジメチルアミノアルキル類が好適である。

【0016】また、酸成分として用いられるリン酸、リン酸モノエステル若しくはリン酸ジエステルは、好ましくは式V:



(式中、 R^6 及びqは上記で定義した通りである)で表すことができる。

※における残留エポキシ基をリン酸陰イオンを有する第4級アンモニウム塩基に変換する。

【0015】この反応において用いられる第3級アミンは、好ましくは式IV:

【化30】

(IV)

【0017】具体的に用いることのできるリン酸化合物としては、リン酸、リン酸モノエチルエステル、リン酸モノブチルエステル、リン酸モノオクチルエステルなどのリン酸モノアルキルエステル類、リン酸ジエチルエステル、リン酸ジブチルエステル、リン酸ジオクチルエステルなどのリン酸ジアルキルエステル類、あるいはこれらの混合物、例えばリン酸モノエチルエステルとリン酸ジエチルエステルとの混合物(例えば、城北化学製、JP-502)、リン酸モノブチルエステルとリン酸ジブチルエステルとの混合物(例えば、城北化学製、JP-504)などが挙げられ、これらは単独又は混合して用いることができる。

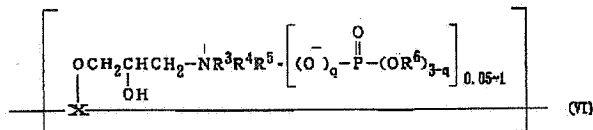
【0018】かかる反応における各反応成分、即ち不飽和エポキシエステル化合物、第3級アミン及びリン酸化合物の量比は、不飽和エポキシエステル化合物中の残存エポキシ基と第3級アミンのアミノ基とリン酸化合物の

リン酸基との比が、1:1:0.5~1となるようにすることが好ましい。ここで、リン酸基の量比が0.5以下では反応速度が遅く、また1以上では副反応が起こり易いために望ましくない。反応温度は、室温から70℃が好ましく、室温以下では反応に長時間を有し、また70℃以上では反応中に樹脂がゲル化し易い。反応の終点は、IRによるエポキシピークの消失によって確認する*

*ことができる。

【0019】この反応によって、不飽和エポキシエステル化合物における残留エポキシ基がリン酸陰イオンを有する第4級アンモニウム塩基に変換される。このリン酸陰イオンを有する第4級アンモニウム塩基は、好ましくは式VI:

【化32】



(式中、X、R³、R⁴、R⁵、R⁶及びqは上記で定義した通りである)で表すことができる。

【0020】上記の反応によって得られる本発明に係る感光性不飽和エステル化合物は、好ましくは式IIIで表される不飽和エステル化エポキシ側基を有する単位と、好ましくは式VIで表されるリン酸陰イオンを有する第4級アンモニウム塩基を有する単位とを、ランダム又はグラフト状に組み合わせて有するものであり、分子あたりのそれぞれの単位の数は、不飽和エステル化エポキシ側基を有する単位が1~14個、好ましくは1~9個、リン酸陰イオンを有する第4級アンモニウム塩基を有する単位が1~14個、好ましくは1~9個である。

【0021】上記の反応によって得られた本発明に係る感光性不飽和エステル化合物は、不飽和エステル側基を有しているために優れた光重合性を示し、且つ、リン酸陰イオンを有する第4級アンモニウム塩基を有しているために、水溶性に優れている。

【0022】本発明に係る感光性不飽和エステル化合物に、光重合開始剤を混合することによって、本発明に係る感光性樹脂組成物を調製することができる。本発明の感光性樹脂組成物において用いることのできる光重合開始剤としては、例えば、2-エチルアントラキノン、2-プロチルアントラキノン、オクタメチルアントラキノンのようなキノン類、ベンゾインエーテル、ピバロインエーテル、アシロイエーテルのようなα-ケタルドニアルアルコール類やエーテル類、α-フェニルベンゾイン、α、α'-ジエトキシアセトフェノン、ベンゾフェノン、α、α'-ジメトキシ-α-モルホリノ-メチルチオフェニルアセトフェノン、ジエチルチオキサントン等のケトン類が挙げられる。これらは、単独若しくは2種類以上を混合して用いることができる。かかる光重合開始剤の使用量は、感光性不飽和エステル化合物に対して、1~50重量部、好ましくは2~20重量部である。

【0023】また、本発明の感光性樹脂組成物においては、組成物の密着性、耐水性、機械的強度をより向上させる目的で、熱硬化剤としてアミノ樹脂又はブロック

イソシアネートを含ませることができる。ここで、アミノ樹脂とは、メラミン、尿素、ベンゾグアナミンなどのアミノ基含有化合物にアルデヒドを反応させて得られる初期縮合物であり、例としては、トリメチロールメラミン、テトラメチロールメラミン、ヘキサメチロールメラミン、ヘキサメトキシメチロールメラミン、三和ケミカル社製メラミン樹脂、商品名: MW-30、MW-30M、MW-22、MX-025、MX-031、MX-041などが挙げられる。これらのアミノ樹脂を用いる場合には、アミノ樹脂と感光性不飽和エステル化合物との反応を促進させる目的で酸を加えることが好ましい。かかる目的で用いる酸としては、リン酸、塩酸、硫酸等の無機酸類であってもよいが、パラトルエンスルホン酸等の有機酸の方が金属に対する腐食性がないため、好適である。また、本発明組成物において熱硬化剤として用いることのできるブロックイソシアネートとしては、ブロックトリレンジイソシアネート、ブロックメチレンジイソシアネート、ブロックヘキサメチレンジイソシアネートなどが挙げられる。感光性不飽和エステル化合物と、アミノ樹脂又はブロックイソシアネートとの配合比は重量比で95:5~50:50が好適である。

【0024】更に、本発明の感光性組成物においては、組成物の粘度を調整するために、希釈剤として、水のほかに安全性の面で比較的問題のないアルコール性化合物を使用することもできる。かかる目的で用いることのできるアルコール希釈剤としては、不飽和エポキシエステル化合物の合成時に用いられる溶媒であるジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル等が挙げられる。

【0025】更に、組成物の光硬化性を向上させるために、組成物中に光重合性モノマーを加えることができる。かかる光重合性モノマーの添加量は、感光性不飽和エステル化合物に対して50重量%以下が好適である。かかる目的で用いることのできる光重合性モノマーの例

としては、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、N-ビニルピロリドン、アクリロイルモルホリン、メトキシテトラエチレングリコールアクリレート、メトキシポリエチレングリコールアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、N,N-ジメチルアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート、メラミンアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ジブチレングリコールジアクリレート、トリブチレングリコールジアクリレート、ポリブチレングリコールジアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、グリセリンジグリシジルエーテルジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールペンタアクリレート、ペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート及び上記アクリレートに対応するメタクリレートなどが挙げられ、これらは単独で又は混合して用いることができる。

【0026】更に、本発明の感光性樹脂組成物には、必要に応じて、当該技術において公知の添加剤、例えば、硫酸バリウム、シリカ、タルク、クレイ、アルミナ、水酸化アルミニウム等の充填剤、フタロシアニングリーン、酸化チタン、カーボンブラック等の着色剤、シリコーンオイル等のレベリング剤、密着促進剤、紫外線吸収剤等を加えることができる。

【0027】

【発明の効果】上記のようにして製造される本発明に係る感光性樹脂組成物は、リン酸陰イオンを有する第4級アンモニウム塩基を含有しているために水現像及び水溶媒の使用が可能であるので、従来のソルダーマスクで問題となっていた臭気、大気汚染、人体への影響等の面での問題が改善されると共に、基板への密着性、耐水性、機械的強度に優れたコーティングを与える。

【0028】

【実施例】以下において、合成例、実施例及び比較例によって本発明の好ましい態様を更に詳細に説明する。これらは、本発明の実施態様を示すものであり、本発明はこれらの記載によって限定されるものではない。

【0029】（不飽和エポキシエステル化合物の合成）

（合成例1）クレゾールノボラック型エポキシ樹脂YDCN-702（東都化成製、エポキシ当量=200、平均分子量=1400）200gをジエチレングリコールモノエチルエーテル150gに溶解し、重合禁止剤として

1.2g（0.85モル）、テトラエチルアンモニウムブロマイド3.5gを添加し、空気を吹き込みながら90℃でアクリル化反応を行った。反応の終点は、フェノールフタレインを指示薬として、アルコール性水酸化カリウムで滴定を行い、酸価が0となった点とした。414.7gの淡褐色の液状生成物が得られた（収率100%）。IR分析の結果、エステル基のC=O吸収に基づくピークが1730cm⁻¹付近に観察された。生成物の残留エポキシ基の濃度をJIS7236-1986法に従って測定したところ、0.15モルであった。

【0030】（合成例2）クレゾールノボラック型エポキシ樹脂YDCN-704（東都化成製、エポキシ当量=200、平均分子量=1800）200gをジエチレングリコールモノエチルエーテル150gに溶解し、重合禁止剤としてヒドロキノ0.05gを加えた後、アクリル酸57.6g（0.8モル）、テトラエチルアンモニウムブロマイド3.5gを添加し、空気を吹き込みながら90℃でアクリル化反応を行った。反応の終点は、フェノールフタレインを指示薬として、アルコール性水酸化カリウムで滴定を行い、酸価が0となった点とした。411.1gの淡褐色の液状生成物が得られた（収率100%）。IR分析の結果、エステル基のC=O吸収に基づくピークが1730cm⁻¹付近に観察された。合成例1と同様にして生成物の残留エポキシ基の濃度を測定したところ、0.20モルであった。

【0031】（合成例3）フェノールノボラック型エポキシ樹脂EPPN-201（日本化薬製、エポキシ当量=180、平均分子量=1300）180gをジエチレングリコールモノエチルエーテル100gに溶解し、重合禁止剤としてヒドロキノ0.05gを加えた後、アクリル酸57.6g（0.8モル）、テトラエチルアンモニウムブロマイド2.8gを添加し、空気を吹き込みながら90℃でアクリル化反応を行った。反応の終点は、フェノールフタレインを指示薬として、アルコール性水酸化カリウムで滴定を行い、酸価が0となった点とした。340.9gの淡褐色の液状生成物が得られた（収率100%）。IR分析の結果、エステル基のC=O吸収に基づくピークが1730cm⁻¹付近に観察された。合成例1と同様にして生成物の残留エポキシ基の濃度を測定したところ、0.20モルであった。

【0032】（合成例4）クレゾールノボラック型エポキシ樹脂YDCN-702（東都化成製、エポキシ当量=200、平均分子量=1400）200gをジエチレングリコールモノエチルエーテル150gに溶解し、重合禁止剤としてヒドロキノ0.05gを加えた後、アクリル酸70.56g（0.98モル）、テトラエチルアンモニウムブロマイド3.5gを添加し、空気を吹き込みながら90℃でアクリル化反応を行った。反応の終点は、フェノールフタレインを指示薬として、アルコール性水酸化カリウムで滴定を行い、酸価が0となった

点とした。424、1g 淡褐色の液状生成物が得られた（収率100%）。IR分析の結果、エステル基のC=O吸収に基づくピークが1730cm⁻¹付近に観察された。合成例1と同様にして生成物の残留エポキシ基の濃度を測定したところ0.02モルであった。

【0033】（4級アンモニウム塩基を有する不飽和エポキシエステル化合物の合成）

（合成例5）合成例1で得られた不飽和エポキシエステル化合物414、75gに、ジメチルアミノエタノール13.35g、リン酸4.95gを加え、50℃で24時間反応させて、エポキシエステル化合物の残留エポキシ基を反応させて、本発明に係るエポキシエステル側基とリン酸陰イオンを有する第4級アンモニウム塩基とを含有する不飽和エポキシエステル化合物433、0gを、淡褐色の液状生成物として得た（収率100%）。生成物をIR分析にかけたところ、エポキシ基に基づく910cm⁻¹付近の吸収が完全に消失していた。この生成化合物を、化合物1と称する。この化合物は、水によって希釈することができた。

【0034】以下、表1に示すように、合成例1〜4で得られた不飽和エポキシエステル化合物と種々のアミン及びリン酸化合物とを組み合わせ、不飽和エポキシエステル化合物の残留エポキシ基を反応させて、化合物2〜7を得た。

【0035】（実施例1）428、1gの化合物1に、光重合開始剤イルガキュア907（チバガイギー製、 α 、 α' -ジメトキシ- α -モルホリノ-メチルチオフェニルアセトフェノン）及びDET X（日本化薬製、ジエチルチオキサントン）を、それぞれ23g及び2.3g、更に硬化剤としてアミノ樹脂（三和ケミカル製、MW-30メラミンとホルムアルデヒドとの縮合物の誘導

体）24g、硬化触媒としてパラトルエンスルホン酸2g、トリメチロールプロパントリアクリレート（東亜合成製、M-309）24g、消泡剤としてシリコンオイル（東芝シリコン製、TSA-750S）5gを加えて、本発明に係る感光性樹脂組成物を調製した。

【0036】（実施例2〜5、比較例1及び2）以下、同様に、表2に示す種々の成分を用いて本発明に係る種々の感光性樹脂組成物を調製し、それぞれの特性を評価した。調製した感光性樹脂組成物を、印刷回路基板上に、スクリーン印刷機を用いて膜厚20〜30 μ mで塗布し、80℃で20分乾燥させてレジスト層を形成した。レジスト層上に密着させたネガフィルムを通してUV露光し（露光条件：500mj/cm²）、未露光部を、水道水を用いて2kg/cm²の圧力でスプレーすることによって現像した。更に生成した画像を150℃で30分熱硬化させた。得られた画像の鉛筆硬度は、硬度の異なる三菱ユニ鉛筆をレジスト膜にあてて引っ掻き、膜表面に傷ができる硬度により求めた。密着性は、クロスカットを行い、通常のセロハンテープを密着させた後に引き剥がし、100個の升目のうち引き剥がされなかった升目をカウントすることにより評価した。耐水性（煮沸試験）は、試料を100℃の沸騰水中に1時間浸漬した後のレジスト膜の外観（膨れ、白化等）を視認検査することにより評価した。

【0037】比較例1及び2で得られた樹脂組成物に対して、実施例1〜5で得られた樹脂組成物は、優れた水現像性を示し、硬度、密着性及び耐水性に優れたレジスト膜を形成した。

【0038】

【表1】

表 1

リン酸陰イオンを有する第4級アンモニウム塩基を有する
不飽和エポキシエステル化合物の合成

	化合物1	化合物2	化合物3	化合物4	化合物5	化合物6	化合物7
不飽和エポキシ エステル(g)							
合成例1	414.75	414.75					414.75
合成例2			411.15	411.15			
合成例3					340.45		
合成例4						424.11	
アミン(g)							
アミン1	13.35	13.35	17.8		17.8	1.78	13.35
アミン2				28.4			
リン酸化合物(g)							
リン酸1	4.95						
リン酸2		15.15		20.2	20.2	2.02	
リン酸3			10.0				
酢酸(g)							9.0
反応条件	50℃/24時間						

注:アミン1=ジメチルアミノエタノール

アミン2=ジメチルアミノプロピルアクリルアミド

リン酸1=リン酸

リン酸2=リン酸モノエチルエステルとリン酸ジエチルエステルとの混合物、

JP-502(城北化学製、酸価 553 KOHmg/g)

リン酸3=リン酸モノエチルエステル

【表2】

表2：感光性樹脂組成物の配合と特性

	実施例					比較例	
	1	2	3	4	5	1	2
不飽和エポキシ エステル(g)	化合物1 428.1	化合物2 433.05	化合物3 443.25	化合物4 449.15	化合物5 459.71	化合物6 427.91	化合物7 437.1
光重合開始剤(g)							
イルガキュア907	23	23	23	23	23	23	23
DETX	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3
消泡剤(g)							
ISA-750S	5	5	5	5	5	5	5
アミノ樹脂(g)							
MW-30	24	24		0	0	24	24
MW-22			24				
ブロック イソシアネート(g)	0	0	0	30	0	0	0
硬化触媒(g)							
PTS	2	2	2	0	0	2	2
M-309(g)	24	0	24	24	24	24	24
水現像性(30秒)	良好	良好	良好	良好	良好	不良	良好
水溶性	良好	良好	良好	良好	良好	不良	良好
鉛筆硬度	4H	4H	4H	4H	4H	4H	4H
密着性 (クロスカット/100)	100	100	100	100	100	100	50
煮沸試験(100℃/1h)	良好	良好	良好	良好	良好	良好	不良 (ふくれ)

イルガキュア907=チバガイギー製、 α 、 α -ジメトキシ- α -モルホリノ-

メチルチオフェニルアセトフェノン；

DETX=日本化薬製、ジエチルチオキサントン；

TSA-750S=東芝シリコン製、シリコンオイル；

MW-30=三和ケミカル製、メラミンとホルムアルデヒドとの縮合物の誘導体；

MW-22=三和ケミカル製、メラミンとホルムアルデヒドとの縮合物の誘導体；

ブロックイソシアネート=日本ポリウレタン工業製、コロネートAPステープル

(トリレンジイソシアネートタイプ)；

PTS=バタールエンスルホン酸；

M-309=東亜合成製、トリメチロールプロバントリアクリレート；

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ³	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F	7/027	5 1 5		
	7/031			
H 0 5 K	3/00	F		
	3/18	D 7511-4E		
	3/28	D		